# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

04-084489

(43) Date of publication of application: 17.03.1992

(51)Int.CI.

H05K 1/03

(21)Application number: 02-197743

(71)Applicant: MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing:

27.07.1990

(72)Inventor: ISHII KENJI

**NAKAI TAKAMASA** 

MATSUMOTO HIROYUKI

# (54) LAMINATE LINED WITH METALLIC FOIL WHOSE SURFACE IS SMOOTH

## (57)Abstract:

PURPOSE: To get favorable surface smoothness by using a base material impregnated with resin, which contains a specified amount of inorganic fillers, as a base material impregnated with resin for bonding, at least, a surface laver or a metallic foil.

CONSTITUTION: In the laminate lined with metallic foils, wherein base materials impregnated with resin and metallic foils are laminated, a base material 1 impregnated with resin, which contains 5 □ 30wt,% inorganic fillers wherein the average grain diameter is  $5\square 0.1\mu m$  and the diameters of 90wt,% or more particles are within  $5\square 0.02$ μm, is used as a base material impregnated with resin for bonding, at least, a surface layer or a metallic foil. Moreover, the particle diameters of the inorganic fillers shall be all within the range of 5 □ 0.5 μm, and the inorganic fillers within the base material impregnated with resin shall be 10 25wt.%, and the inorganic fillers shall be the one whose surfaces are treated with coupling agents. Furthermore, those inorganic fillers are one kind of two or more kinds being selected from among the group comprising baked kaolin, spherical fused silica, nonswelling composite mica, and fine powder glass.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

# 19日本国特許庁(JP)

00 特許出願公開

# @ 公 開 特 許 公 報 (A) 平4-84489

filnt, Cl.<sup>5</sup>

識別記号

**庁内整理番号** 

❸公開 平成4年(1992)3月17日

H 05 K 1/03

F 7011-4E

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全6頁)

表面平滑金属箔張積層板 会発明の名称

> 20特 頤 平2-197743

頤 平2(1990)7月27日 23出

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 石 井 賢 治 **@発明者** 

東京工場内

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 何 発明 井 孝 昌 者

東京工場内

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 博之 何発 明 者 松本

東京工場内

勿出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社

弁理士 小堀 貞 文 個代 理 人

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

- 1. 発明の名称 表面平滑金属箔張積層板.
- 2. 特許請求の範囲
- 1 樹脂含浸盖材と金属箱とを積層成形してなる 金属招張積層板において、平均粒子径が 5~0.1 畑で、かつ、90重量%以上の粒子径が 5~0.02点 の範囲である無機充填剤を 5~30重量分含有させ てなる樹脂含浸蒸材(1)を少なくとも表面層或いは 金属箔を接着する樹脂含浸基材として用いてなる ことを特徴とする基材に基づく表面のうねりを減 少させてなる表面平滑金属挌張積層板.
- 2 該無機充填剤の粒子径が全て 5~0.5 畑であ る請求項1記載の表面平滑金属指張積層板.
- 3 該樹脂含浸基材(1)中の無機充填剤が10~25重 量分である請求項1記載の表面平滑金属箔張積層
- 4 該無機充塡剤が、カップリング剤で表面処理 したものである請求項目記載の表面平滑金属挌張 積層板.

- 5 該無機充填剤が焼成カオリン、球状溶融シリ カ、非影閥性合成雲母および微粉末ガラスからな る群から選択された1種或いは2種以上のもので ある請求項1記載の表面平滑金属指張着層板。
- 6 該金属箔張積層板が、該樹脂含浸基材の基材 として機布又は不総布を用い、これらを単独で成 いは中間層が不維布で表面層が維布となるように 重ねて養層成形してなるものである請求項1記載 の平滑な金属箔張積層板.
- 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、表面平滑性に優れた、すなわち、樹 脂含浸基材の基材による『うねり』を実質的に無 くした金属箔張養層板に関するものである。

本発明の金属箔張稜層板は、『うねり』が無い ことから、プリント配線網の製造工程中のレジス トの密着性が向上し、ドリル孔加工工程における 孔壁包さが減少するものであり、よりプリント配 線間隔の小さいプリント配線を形成することを可 能とするものである。

#### - 〔従来の技術およびその課題〕

この解決策として、金属符を接着するブリプレグとして薄いガラス織布を用いたり、プリプレグ中の樹脂成分量を多くするなどの方法が試みられたが、織布に基づく「うねり」を実質的に無くすることは出来なかった。

他方、織布や不織布基材を用いた積層板或いは 金属箱強積層板において、無機充填剤を含有させ てなるプリプレグを使用すること、この無機充填 剤をワニス中の固形分中の 5~70重量%程度の範 囲で適宜使用出来ることは周知であり、寸法安定 性、強度、電気特性その他が改良しうるものであ

剤の粒子径が大きく関与することを見出し、これ に基づいて検討した結果、本発明に至った。

すなわち、本発明は、樹脂含浸基材と金属箔と を積層成形してなる金属箔張稜層板において、平 均粒子径が 5~0.02㎞の範囲である無機充塡剤を 5 ~30重量%含有させてなる樹脂含浸基材(1)を少な くとも表面層或いは金属箔を接着する樹脂含浸基 材として用いてなることを特徴とする基材に基づ く表面のうねりを減少させてなる表面平滑金属箔 張稜層板である。

また、本発明においては、該無機充填剤の粒子 径が全て 5~0.5 四の範囲であること、該樹脂含 浸基材(1)中の無機充填剤が10~25重量光であるこ と、該無機充填剤が、カップリング剤で表面処理 したものであること、さらに該無機充填剤が焼成 カオリン、球状溶敵シリカ、非膨潤性合成雲母お よび散粉末ガラスからなる群から選択された1種 或いは2種以上のものであることからなる表面平 滑金属箔張積層板であり、また、該金属箔張積層 ることも周知である。このような技術として、最近、特公昭63-65092号公報や特開平1-235293号公報、特開平1-150543号公報などが開示されているが、これらの公報に開示の技術では、表面が平滑な積層板は得られないかまたは改良は不十分であり、さらに、ドリル加工性、吸湿耐熱性、金属活の引き剝がし強度などの課題は解決されておらず、最近の表面実装用に使用される金属活張復層板としては使用できないものであった。

また、ドリル孔加工性の改良方法として、ドリル加工条件の改良や、開線処理を施したガラス機布を使用する方法などが試みられているが、孔壁の担さは一般的な30m程度から大きく改良されるものでは無かった。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、上記の課題を解決し、よりファインなプリント配線網の形成に有利に使用可能な表面平滑性、吸湿耐熱性、ドリル加工性、作業性などをもった金属箔張積層板を見出すべく鋭意検討した結果、まず、表面平滑性の改良には無機充填

板としては、該樹脂含浸基材の基材として機布又は不繊布を用い、これらを単独で或いは中間層が不織布で表面層が織布となるように重ねて積層成形してなるものである表面平滑金属落張積層板である。

以下、本発明の構成について説明する。

本発明の樹脂含浸蒸材(1)の基材とは、公知の各種の電気用種層板に用いられているものであれば特に限定のないものであるが、通常、ガラス不敬布、ガラス織布、ガラス織権と他の繊維との混合不織布や織布、ポリアミド繊維織布などであり、厚みは特に制限はないが、通常 0.05 ~0.2 mが好適であり、開織処理や脆化処理をしたものはドリル加工性などの点からより好適である。

上記した基材に含浸して樹脂含浸基材(1)を製造するための本発明の樹脂としては、公知の各種の電気用積層板に用いられているものであれば特に限定のないものであるが、特にエポキシ樹脂類が効果的であり、ピスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾ

ールノポラック型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェ ノールA型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボ ラック型エポキシ樹脂、その他の多官能性エポキ シ樹脂など;これらエポキシ樹脂に、ポリエーテ ルイミド、ポリフェニレンエーテルなどの耐熱性 のエンジニアリングプラスチック、飽和又は不飽 和ポリエステル樹脂シアン酸エステル樹脂、シア ン酸エステルーマレイミド樹脂などのシアナト樹 脂類、ポリイミド樹脂などの公知の変性用樹脂類 を配合したもの;ジシアンジアミド、ジアミノジ フェニルメタン、フェノールノボラック樹脂など のフェノール類、酸無水物類などの公知の硬化剤 、2-メチルイミダゾール、2-エチルー4-メチルイ ミダソール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘア タデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール 、1-ペンジルー2-メチルイミダゾールなどのイミ ダゾール類、ベンジルジメチルアミンなどのアミ ン類などの硬化触媒;無機充填削或いは有機充填 剤: 難燃剤: 顔料: 染料などを配合してなるもの が例示される。

の規定に該当する微粉末は市販されておらず、入 手が困難であり、市販のガラス粉末では表面平滑 性、作業性などに懸点があった。

これら無機充填剤として本発明では、粒子径が 5~0.02 mの範囲が使用可能であり、好ましくは 3~0.5 mの範囲、特に好ましくは 2~0.5 mの範囲で粒の揃ったものであり、表面平滑性を必め 5 m以上では、無機充填剤が含浸用ワニス中から、降し易く均一な塗布が困難となるばかりでながの.02 m未満では、ワニスを調製する際に粘度上昇が著しく、含浸が困難となり、平滑性を付与するに充分な量の無機充填剤を配合することが困難となる。

また、配合量は無機充填剤が樹脂含浸基材中の 5~30重量%、好ましくは10~25重量%の範囲で ある。無機充填剤の配合量が 5重量%未満では平 脊性付与が出来ず、また、逆に30重量%を超える と表面平滑性が劣化してくる。 本発明の無機充填剤としては、天然シリカ、能 融シリカ、アモルファスシリカなどのシリカ類、 ホワイトカーポン、チタンホワイト、アエロジル 、クレー、タルク、ウォラストナイト、天然マイカ、合成マイカ、カオリン、水酸化アルミニウム 、マグネシア、アルミナ、パーライト、Eーガラス、Aーガラス、Cーガラス、Lーガラス、Dーガラス、G20一ガラス、などのガラス微粉末などが挙げられる。

しかしなから、電気用積層板として使用する場合には、更に、ドリル加工性、吸湿耐熱性、鋼筋 引き剝がし強度などに優れたものである必要 明においては、焼成カオリカ ながら本発明においては、焼みカオリカ ながらないがある。例えば、球がらなが野遊である。例えば、球が関連である。例えば、球が関連である。例えば、球が関ルの取耗が大きくなりドリル加工性に劣る。非影 関性合成 (マイカ) 以外のマイカでは、吸湿 耐熱性が劣る。また、従来のガラス粉末で本発明

このよな樹脂合浸基材を製造する方法としては 通常、ワニス中の樹脂固形分と無機充填剤との合 計に対して無機充填剤が 10~45 重量%となるよ うに無機充填剤を配合し、ワニスの固形分濃度を 30~75 重量%の範囲となるようにするのが好まし い。さらに、これら無機充填剤はシランカップリ ング剤などで表面処理したものを使用するのが、 特に耐水性の面から好ましい。

 0 ℃、圧力 2~100 kg/cd、時間 0.03 ~3 時間 の範囲である。

#### (実施例)

以下、実施例により本発明を説明する。なお、 実施例の「郎」及び「%」は特に断らない限り重 量基準である。

#### 実施例1

臭素化ピスフェノールA型エポキシ樹脂(商品 名:エピコート 1045 、Br含量 18~20%、エポ キシ当量 450~500 、油化シェルエポキシ微製) 100部、ジシアンジアミド 3.5部及び2-メチルイ ミダソール 0.2部をメチルエチルケトンとN.N-ジ メチルホルムアミドとの混合溶剤に溶解して樹脂 園形分65%のワニス(以下「ワニス」」と記す) を得た。

上記ワニス1を厚み0.18mmの平線ガラス維布に 含浸し、 160℃で 6分乾燥して樹脂量 45%のプ リプレグ (以下「PP1」と記す)を製造した。

また、上記ワニス1に、第1表に記載の如く下 記に記載の種類、粒子径の異なる無機充填剤を配

- · P16: 非影關性合成雲母(商品名: PDM-K) 平均粒子径 3点, 粒子径分布 2~4 点。
- PI7: L #51 粉末 (カップリンク刺処理). 平均粒子後 4㎞、粒子径分布 3~6 岬
- [ 表面粗さ(Ran)] 表面粗さ計 (東京精密製、サーフコム 733 A) に 設定。 ・被 : ガラス繊布機糸方向 ・複 : ガラス繊布線糸方向 ・針め:ガラス繊布線糸に45°方向

- [ クロスのうねり ] 上記、表面粗さ計で測定した時、ガラス機布の織り目の周期に対応した周期的な凹凸の有無により判断した。

第1表

試験	Я	用いたプリブレデ		表面粗さ(Rzo) 畑			907 0141
No. 7	租于	七填剂	都	繰	横	料め	有無
の世	PP1 PP11 PP12	F11 F12	19. 25 19. 25	4. 13 3. 68 3. 15	3. 02 3. 02 2. 52	4.77 3.72 2.57	有 有 19年
多多年 美美美美美美	PP13 PP14 PP15 PP16 PP17 PP18 PP19	P13 F14 F15 F15 F15 F16 F17	19.25 19.25 19.25 10.31 5.6 19.25 19.25	2.73 3.49 2.04 2.49 2.41 1.77 2.37	2.63 1.98 1.87 2.38 2.16 1.81 1.64	2.70 2.93 2.12 2.66 2.59 2.12 2.28	無無無無無無無無無

実施例 2

合し、ホモミキサーで充分に混合して種々のワニ ス (以下「ワニス11~19」と記す)を観製した。

これらワニス11~19を厚み0.18㎜の平轍ガラス 織布に含浸し、 160℃で 6分乾燥して樹脂固形分 と無機充填剤との合計が55%のプリプレグ(以下 「PP11~19」と記す)を製造した。

PP1 は単独で 8 枚用い、PP11~19はそれぞれ単 独で7枚用い、その両側に厚さ18㎞の電解鋼箱を 重ねて 170℃、30kg/ddで 2時間積層成形して厚 さ 1.6㎜の両面銅張積層板を製造した。

得られた銅張養層板の表面平滑性を測定した結 果を第1表に示した。

#### [無機充填剂]

- · P11 : B fin 和末 (カップリング和処理). 平均粒子径 10点, 粒子径分布 5~20点
- P12 : 溶融河か (商品名: ヒュースレックス X). 平均粒子径 5μm, 粒子径分布 3~10μm.
- ・F13: 焼成がリン(商品名; サティントン SP 33). 平均粒子径 1.3点, 粒子径分布 1~3点。
- P14 : 球状溶融シリカ(商品名; ヒュースレックス FF5X). 平均粒子径 0.5㎞, 粒子径分布 0.1~1 畑
- F15 : 球状熔融シリカ(商品名; tュースレッタス FF10X) 平均粒子径 1μm, 粒子径分布 0.5~2 μm.

実施例1において、実施例1のPPIを5枚重ね 、その両表面にPP13を重ね、さらに電解網箔を重 ねた構成とすること(試験加!)及び圧延顕箔を 重ねた構成とすること(試験私2)の他は同様と した顕張被層板の表面凹凸を測定した結果を第2 蹇に示した。

第2表(表面組さ(Rso) μα

ſ	試験No	梃	横	斜め	fux of bo 有無
ľ	<b>Q</b>	2.59 1.J8	2.56 1.20	2. 94 1. 39	無無

上記の実施例1、2から、本発明のプリプレグ を用いてなる銅張稜層板は、ガラスクロスの轍り 目に基づく凹凸が実質的に消失したものであり、 その表面凹凸は銅箔表面の凹凸によるものとなっ ていることが理解される。

#### 实施例 3

実施例1において、無機充填剤として下記のも のを使用したワニスをさらに観整し、同様にして 朗張養層板を製造した。

これらの銅張積層板並びに実施例1で製造した 劉張稜層板を用いて、網箔剝離強度、プレッシャ

# 特別平4-84489 (6)

ークッカー試験、耐ミーズリング性、耐熱性、耐 塩化メチレン性について試験した。

これらの結果を第3表に示した。

#### [物性試験条件など]

• Peel : 顧춤剝離強度、単位 kg/cm. A :初期値。 S 4 : 280℃,30 秒間、半田浴にティュフ後、 室温まで冷却後。

- HR

: 耐熱性(B-10/200). \_200℃, 10時間処理後、顧答の影れの

有無. ×:79½ 発生、○:良、◎:優良.

- WET

RT : 耐ミーズリング性。 解格を 17f7が 除去した後、熱湯にて 8時間 煮沸(D-8/100) 後、 260℃, オイルへディッ ブ 後の外観及び重量増加(Wab、光). ×:71ル発生、○:良、⑥:優良。

- MCR

CR: 耐塩化メチレン性, 鋼塔 € 1,171 作除去は後、沸騰塩化/ 1/1/1 (NC,約40℃)で I 時間処理後の外額及び 重量増加(MCab、%)。 ×:一部溶出、△:白化、○:良。

〔無機充填剂〕

#### 第 3 表 - 2

試験地&種		の比	图比	图比	00比	00比	砂比
無機充填剤		F20	F21	F22	F23	F24	F25
Peel A S		1.68 1.70	1. 24 1. 18	0.77 0.72	1.71 1.69	1.57 1.54	1. 24 1. 28
HR	外觀	0	×	×	×	0	0
PCT	外観 Wab ディップ	0.73 ©	× 1, 04 ×	0.80	1.09 ×	0.39 ×	0. 83 ©
WBT	外板 Wab	© 0. 38	× 0. 65	© 0.38	. © 0. 39	× 0.88	© 0.37
MCR	外観 MCab	0. 69	∆ 1. 04	△ 0.80	× 1. 09	O. 39	O 0. 83

上記の第3表から、試験加②~④、⑦が、充填 剤を用いない場合と同等以上の物性を発揮するも のであり、特定の無機充填剤が、電気用途用の積 層板として有用な性質を発揮できるものであるこ とが理解される。

#### 客旅例 4

実施例3において、良好な物性を示した積層板 について、ドリル加工性について試験した。

ドリル加工条件は、下記によった。

F13: 焼成オリン(商品名: サティントン SP 33). 平均粒子径 1、3点, 粒子径分布 1~3点。
F16: 非影器性合成雲母(商品名: PDM-K). 平均粒子径 3点, 粒子径分布 2~4点。
F17: L カラス 粉末 (カナツバ列砂理). 平均粒子径 4点。
F18: 溶酸ツリカ (商品名: イムシル A108). 平均粒子径 点点, 粒子径分布 ~点。

F19: 水酸化Tルミウム(商品名; 「Aイジライト H-42)。
F20: 天然沙川, (商品名; タサスタライト VXX)。
F21: 天然雲母、(商品名; マイカ A-11)。
F22: タルタ, (商品名; 5000 PJ)。
F23: ウャラスキナイト、(商品名; 5000 FJ)。
F24: マタネシア, (商品名; キョ-ワマデ30)。
F25: カオリン、(商品名; ASP-100)。

#### 第3表-1

試験他&種		① 実	② 実	③ 実	④実	50比	60比
無機	充填剂	F13	P16	F17	F18	-	F19
Peel	A S	1.58 1.55	1.45 1.45	1.70 1.68	1.68 1.66	1.72	1.54 1.52
HR	外觀	0	_ <b>©</b> .	<b>©</b>	0	<b>O</b> .	×
PCT	外報 .Wab ディップ	0.69 ©	0.70 ©	0.80 ©	© 0.97 ©	© 0.85 ×	0.86 ×
WBT	外観 Wab	© 0.32	© 0. 33	© 0.32	© 0.35	© 0.33	© 0.53
MCR	外觀 MCab	O 0. 69	O. 85	0.90	O 0. 97	∆ 0. 99	0.86

・重ね枚数 :厚 1.8mm、18μ4両面網張板 2枚.

・ドリル回転数 : 80,000 r.p.m.

・ドリル送り速度 : 30 μm/rev (2.4mm/分).

・ドリルピット :ユニオンプール UC 30  $\phi = 0.45$ .

・当て板 : 上板; 0.15mm厚 7が板、下板 1.6mm厚 ベーク板。

・ヒット數 : 6,000ヒット.

第4表

試験	b種	①実	②笑	③実	<b>④</b> 笑	多比	⑥比
実施( 充塡)	列 30 No. 刊 相配	O F13	(2) F16	(3) F17	(C) F18	<b>⑤</b>	P20
Fリル ラ 度	可磨耗 (光)	42	40	40	50	40	85
孔壁	上板	12	10	12	10	25	10
祖さ(畑)	下板	12	12	12	12	20	12
孔径	(mm)	0.39	0.39	0.39	0.38	0.39	0.36
孔位 平均(	L特度 最差/A	25	25	25	30	25	50

### (発明の作用および効果)

以上、発明の詳細な説明および実施例、比較例 等から明瞭なように、本発明の特定範囲の粒子径 を有する無機充填剤を特定量で配合してなる樹脂

含浸基材層を網箱を接着する層又は表面を形成する層として用いた金属箔網接積層板は、良好な表面平滑性を有する。

また、無機充填剤として特定のものを選択する ことにより、物性、加工性などにも優れたものと なるものであり、物性に優れた、よりファインな パターン形成してなるプリント配線板を製造する ことが可能となるものであり、その産業上の意義 は極めて高いものである。

> 特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社 代理人 弁理士 (9070) 小堀 貞文

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第7部門第2区分 【発行日】平成11年(1999)2月12日

【公開番号】特開平4-84489

【公開日】平成4年(1992)3月17日

【年通号数】公開特許公報4-845

【出願番号】特願平2-197743

【国際特許分類第6版】

HO5K 1/03

[FI]

H05K 1/03

手続梢正常

平成9年 7月25日

1. 特許出版の表示 平成2年特許政策197743号

2. 范明の名数 表面平滑水类自器在用位。

3. 被正安する者 特許出職人

住所 (帝180)東京第千代日本丸の内二丁目 5 書 2 号 住所(如1807年4月) 名称(448) 三菱瓦斯化学株式会社 (448)

代表者 大平 英



4. 特託の対象 切着者の「会場の計算な意度」の無

5. 横正の内容。

明経官の「希別の評価な趣味」の機について以下の終化をする。

D. 京14支下から第4行日の「使用したワニス」を「その量が 19.25年となるよ うに使用したワニス」に関正する。

Φ. 頭切其策を行目の「平均粒子件 μm. 数子径分布 ~ μm] を「平均粒

子禄 4.8μm, 粒子径分布 3~8 μm; に被汇する。

©. 第18頁第9行~15行目の「・P19・・・AFF-100)。」を下記得護内の文章に 関正する。

「・F19 : 水型化76にN. (商品名: N/5/) B-(2)。

平均位于张 1.0 mm, 转子包分布 45~0.1 μm

· 720 : 天然村)、(商品名; 対功)() VII)、

平均粒子径 1 mm. 250 /111/10

· \$21 : 天然恐体、(市品名: 7(# A-11)。

平均位于6 Jan. 350 1111111

・722 : タルラ、 (商品名:5000 73). 平均粒子径 L.Bum. 350 JirinAz



· F23 : 949x}ff). (商品名; fefy) 3-\$). 平均粒子後 5μm. 第9 かかな

· F24 : マチキシア. (商品名; +1-9:f 30)。

平均粒子柱 0.25 mm。粒子径分布 10~0.1 mm

· FES : #19>. (商品名: AEF-100).

平均粒子是 0.4 mm. 性子径分布 10~0.1 mm 」

以上